

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176332

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl. C08J 9/04
C08J 3/24
C08J 3/28
C08J 9/16
// C08L 23:04

(21)Application number : 07-264940

(71)Applicant : SENTINEL PROD CORP

(22)Date of filing : 19.09.1995

(72)Inventor : HURLEY ROBERT F
KOZMA MATTHEW L
FEICHTINGER KURT A

(30)Priority

Priority number : 94 308801 Priority date : 19.09.1994 Priority country : US

(54) CROSSLINKED FOAM STRUCTURE OF LINEAR POLYOLEFIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the title substance having good physical properties, good toughness and processability and moderate resin flexibility by polymerizing ethylene with an α -ethylenically unsaturated monomer.

SOLUTION: The objective substance is obtained by polymerizing (A) ethylene with (B) a 3-20C α -ethylenically unsaturated monomer to obtain a copolymer (C) featured by a resin density of about 0.86 to about 0.96 g/cm³, a melt index of about 0.5 to about 100 dg/min, a molecular weight distribution of about 1.5 to about 3.5, and a compositional distribution index of above about 45% and subsequently crosslinking and foaming the copolymer. It is desirable that component C additionally contains at least one polymerized 3-20C polyene, is substantially free from long chains, especially, 20C or higher side chains, and that the composition contains a mixture containing at least about 5 to about 100% polyolefin copolymer and further contains a blowing agent and a crosslinking agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176332

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/04	C E S			
3/24	C E S A			
3/28	C E S			
9/16	C E S			
// C 0 8 L 23: 04				

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平7-264940	(71) 出願人	595145083 センチネル・プロダクツ・コープ アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02601, エアポート・ロード 70
(22) 出願日	平成7年(1995)9月19日	(72) 発明者	ロバート・エフ・ハーレイ アメリカ合衆国, マサチューセッツ セン タービレ (番地なし)
(31) 優先権主張番号	0 8 / 3 0 8 , 8 0 1	(72) 発明者	マットウ・エル・コズマ アメリカ合衆国, マサチューセッツ オス タービレ (番地なし)
(32) 優先日	1994年9月19日	(72) 発明者	カート・エー・フェヒティンガー アメリカ合衆国, ニューヨーク サラト ガ・スプリングス (番地なし)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	(74) 代理人	弁理士 朝倉 勝三

(54) 【発明の名称】 線状ポリオレフィンの架橋フォーム構造及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強度、靱性、柔軟性、耐熱性及び熱シール温度範囲が改善された新規な架橋ポリマーフォーム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和エチレン性モノマーから製造された、少なくとも約5%、約100%までのポリオレフィンコポリマーからなり、実質的に長鎖分枝を含まないポリマー組成物を提供する工程、架橋反応を誘引する工程、及び組成物を発泡させる工程を具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンと C3～C20、 α -不飽和エチレン性モノマーとを重合して、

(i) 約 0.86 g/cm³ ～ 約 0.96 g/cm³ の樹脂密度、

(ii) 約 0.5 d g/分 ～ 約 100 d g/分のメルトインデックス、

(iii) 約 1.5 ～ 約 3.5 の分子量分布、及び

(iv) 約 45% よりも大きい組成物分布広さインデックス

により特徴づけられるコポリマーを与える工程、組成物に架橋を誘引する工程、及び組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法。

【請求項 2】 前記コポリマーは、少なくとも 1 種の C3～C20 ポリエンによっても重合される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記コポリマーは、実質的に長鎖分枝がない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 前記コポリマーは、実質的に 20 炭素原子を超える側鎖長がない請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記組成物は、前記ポリオレフィンコポリマーを少なくとも約 5%、約 100% までを含む混合物を包含する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 前記組成物は、化学的に分解し得る発泡剤を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 前記発泡剤は、架橋を行う前に添加される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記発泡剤は、架橋を行った後に添加される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】 前記組成物は、更に物理的発泡剤を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記発泡剤は、架橋を行う前に添加される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記発泡剤は、架橋を行った後に添加される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 前記架橋は、重合組成物をシラン架橋剤と反応させることにより行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記架橋は、遊離基発生開始剤により行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 前記架橋は、照射により行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】 追加の反応性モノマーが架橋剤として含まれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 追加のポリマー樹脂が、グラフトの後、架橋の誘引前に組成物に加えられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】 物質の密度は、22 pcf 未満、0.7 cf を越える値である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】 物質中、少なくとも 70% のセルが開

ざされている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】 前記組成物は、約 5% を越え、約 40% 未満のポリオレフィンコポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】 前記組成物は、約 70% を越えるポリオレフィンコポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】 前記物質はビーズである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】 請求項 1 により製造された物質。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般にポリマーフォームの技術に係り、特に、新規な架橋ポリオレフィンフォーム組成物、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】架橋ポリオレフィンフォーム構造の製造の最近の技術は、通常の高圧反応器で製造された低密度ポリエチレン (LDPE) の使用を含む。LDPE は、“長く、可変の分枝” 及び一般に約 3.5 を越える分子量分布 (Mw/Mn) により最もよく特徴づけられる、広い側鎖長を含む。得られたバルク特性である剛性に直接関係する LDPE 樹脂の密度は、典型的には、約 0.915 ～ 約 0.930 であり、そのため、LDPE のセカントモジュールの下限が約 20 ksi なので、そのフォーム構造の機械的柔軟性の程度を制限する。LDPE の加工性は非常に良好なので、物理特性、特に引張り強度、低温柔軟性及び靱性は、一部、LDPE の実質的非線状性及び“長鎖分枝” が豊富であるため、低密度ポリエチレン (LLDPE) から得られるであろうものよりも低い。

【0003】通常の線状低密度ポリエチレン (LLDPE) は、同じ範囲の樹脂密度で LDPE のそれよりも優れている物理特性を示すが、かなり高いスカントモジュールを示し、製造が困難であり、劣ったセル構造と、所望のフォーム構造の密度よりも高いフォームが得られる。エチレンと 1 種又はそれ以上の α -不飽和モノマーとの共重合において、通常チグラ-遷移金属触媒により製造された LLDPE 樹脂は、LDPE よりかなり狭い分子量範囲、高い分子量、及び典型的には、1000 炭素原子あたり約 15-20 の“短鎖分枝”を示す。一般に溶融工程、及び特に発泡工程は、一般に“剪断減粘性”に対する樹脂の能力により強化され、又は剪断速度に対する溶融粘度の強い、逆の依存性を示す。“剪断減粘性”は、LLDPE 及び特に HDPE の相対剪断-無感覚性において例示される、分枝の程度とともに増加する。約 0.910 g/cc 以下の密度を有する市販されている LLDPE 樹脂は、入手出来ず、そのため、そのフォーム構造の柔軟性を更に制限する。

【0004】非常に低密度のポリエチレン (VLDPE) は、より大きな数の短鎖分枝 (炭素原子 1000 あ

たり約30-50)が、LLDPEよりも非常に低い樹脂密度、例えば0.88g/cc~0.91g/ccが得られるように、適当なレベルのコモノマーにより生ずるLLDPEの特別のサブセットである。これらの物質は、このように、LLDPEよりも大きな柔軟性を示す。しかし、一般に通常のポリオレフィンでは、短鎖分枝の数が大きくなればなるほど、得られる樹脂密度は低くなるだけでなく、分子の骨格の長さが短くなる。より大きなコモノマー含量において、より短い分子骨格の存在は、“熔融破壊”として知られた現象に導く。この現象は、剪断速度の増加に従って、押出し物の表面における攪乱の開始として証明され、そのような側面を持つ、押し出し可能な物質の品質の制御の喪失をもたらす。

【0005】所定の他の不所望の構造上の特徴は、分子の骨格における分枝の分布の不均一性の増加のような、通常の線状ポリエチレン技術を採用しつつ、“短鎖分枝”を増加させる努力を伴っている。付加的に、通常の線状ポリエチレン技術は、低分子量部分への α -不飽和コモノマーの導入のより大きな傾向をもつ分子量の分布に導き、それによって、熔融破壊をもたらす。また、この分子量の不均一及びその分布内のコモノマー種の分布の結果として、線状ポリオレフィン、特に低温における靱性、及び特に高速度における押し出しの安定性のような、様々な標準パラメーターにおいて、最適な性能より低い性能を示す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】発泡可能なポリオレフィン技術の上述の欠点の多くは、基本的に“長鎖分枝”のない、熔融破壊を排除するに充分に高い分子量、かなりの熔融粘度/剪断速度感受性、及び全範囲の樹脂密度を有する、線状オレフィン性樹脂の使用により満たされ得る。そのような線状ポリオレフィンは、物理特性の好ましい均衡を示し、良好な靱性及び加工性を示し、ある範囲の樹脂柔軟性で入手し得る。

【0007】このように、本発明の目的は、これらの特性を有する線状オレフィン性樹脂を提供することにある。

【0008】様々な触媒が、ポリオレフィンフォームの技術に知られている。“メタロセン(Metallocenes)”は、ポリエチレン及びエチレンと α -不飽和エチレン性モノマーとの共重合体の製造技術において良く知られている、1つのクラスの高度に活性のオレフィン触媒である。米国特許第4,937,299号(Ewen et al)は、メタロセン触媒の構造が、水がトリアルキルアルミニウムと反応したときに形成されるアルモキサンを含み、反応によりメタンを放出して、メタロセン化合物と錯体を作り、活性触媒を形成することを示している。特に、ジルコニウム、チタン、及びハフニウムのような第IVB遷移金属に基づくこれらの触媒は、エチレン重合において極めて高い活性を示す。

【0009】メタロセン触媒は、触媒組成や反応器条件のようなプロセス条件の操作により、それらは約200ないし約100万又はそれ以上の制御された分子量を有するポリオレフィンを提供するために作られ得ることに於いて、大きな多用性を有している。100万以上の分子量の例は、超高分子量線状ポリエチレンである。同時に、ポリマーの分子量分布は、極めて狭い範囲から極めて広い範囲まで、即ち、2未満から8を越える値まで制御され得る。

10 【0010】メタロセン触媒は、平均分子量及び平均値についての分子量の分布を別々に制御しつつ、それぞれ及びすべての分子骨格内のコモノマーの高度にランダムな分布を提供する、エチレンと1種またはそれ以上の α -不飽和オレフィンコモノマーとのコポリマーの製造において有利である。このように、本発明の目的は、上述の特性を有する線状オレフィン性樹脂を製造するために、メタロセン触媒の多用性を用いることにある。これら及び他の目的は、ここに開示された本発明により理解される。

20 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様によると、(a)エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和エチレン性モノマーから製造された、少なくとも約5%、約100%までのポリオレフィンコポリマーからなり、実質的に長鎖分枝を含まないポリマー組成物を提供する工程、(b)架橋反応を誘引する工程、及び(c)組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法を提供する。この態様において、ポリオレフィンコポリマーは、少なくとも1種の α -不飽和C3~C20コモノマーと、任意に少なくとも1種のC3~C20ポリエチレンとからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーにより重合されたエチレンの群から選ばれたポリマーを含み、約0.86g/cm³~約0.96g/cm³の樹脂密度、約0.5dg/分~約100dg/分のメルトインデックス、約1.5~約3.5の分子量分布、及び約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスを有する。

30 【0012】本発明の他の態様によると、(a)エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和エチレン性モノマーから製造された、少なくとも約5%、約100%までのポリオレフィンコポリマーからなり、実質的に20炭素原子を越える側鎖長を含まないポリマー組成物を提供する工程、(b)架橋反応を誘引する工程、及び(c)組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法を提供する。

50 【0013】組成物の膨脹は、分解し得る発泡剤の使用により、又は物理的に膨脹する揮発性膨脹剤の使用により実施され得る。架橋は、フォーム組成物とシラン架橋剤とを反応させ、その後、他のポリマー樹脂と組合わせ、次いで、場合によって適切なシラノール縮合触媒の

使用とともに、混合物を湿分にさらすことにより、実施され得る。

【0014】他の態様では、ポリマー組成物の架橋は、遊離基反応開始剤により、又は照射により行われる。

【0015】好ましい態様では、架橋したフォーム構造組成物は、70%以上の閉鎖セルと、約0.71b/立方フィートを超え、約2.21b/立方フィート未満の密度とを示す。

【0016】本発明はまた、他の樹脂、粒状又は繊維状フィラー、酸化防止剤、紫外線及び熱的安定化剤、顔料及び着色剤、タルクのようなセル成長核、脂肪酸又はアミドのようなセル構造安定化剤、特性修正剤、加工助剤、添加剤、架橋及び他の反応を促進させるための触媒、及び当業者に明らかなたの物質の添加をも含む。

【0017】

【発明の実施の形態及び発明の効果】本発明は、新規なクラスの架橋したポリオレフィン発泡組成物に係り、特に、モノマー性 α -オレフィンからその調製において使用される触媒技術および方法のために、それから多孔性製品を製造する際に、処理を著しく促進するとともに優れた物理特性を示す分子構造を有する、新規なクラスの架橋したポリオレフィン発泡組成物に関する。

【0018】加工特性およびポリマーの基本的な物理特性の両方をもたらす、こうして、架橋された組成物自体の処理および基本的特性に直接影響を及ぼすポリオレフィンコポリマーには、多くの構造上の変数が存在する。最も重要な2つは、分子量の均一性およびそのなかのモノマーの分布均一性であり、とりわけ、ポリマー性分子の主鎖の均一性である。

【0019】分子量およびモノマー分布の両方の均一性は、特に低温において、ポリマー性材料およびそれから得られた製品の靱性に影響を及ぼす。同様に、これらの要因はまた、高い剪断速度における溶融処理性の安定性に影響を及ぼすとともに、製造された製品が達成し得る他の物理特性のレベルおよびバランスにも影響を及ぼす。さらに、重合においてエチレンとともに使用されるモノマーのタイプおよび量、平均分子量、メルトインデックスおよび比重は全て、当該ポリオレフィンコポリマーの特性に影響を及ぼす。コポリマーの相対的な量、付加的なポリマー樹脂のタイプおよび量に加えて、当該ポリオレフィンコポリマーの本来的な特性は、組成物の利点に関与する主な要因である。

【0020】本発明のポリオレフィン樹脂は、狭い分子量分布を与え、「実質的に線状」であるが、均一に分布した所望のレベルと、高く制御された「短鎖の分枝(short-chain branching)」とを有する。この組み合わせの結果として、樹脂は、線状低密度ポリオレフィンに近い強度と靱性を示すが、高圧反応器で製造された低密度ポリエチレンと同等の処理性を有する。この“実質的に線状”のポリオレフィン樹脂は、約0.86g/cm³

～約0.96g/cm³の範囲の樹脂密度、約0.5dg/分～約100dg/分の範囲のメルトインデックス、約1.5～約3.5の範囲の分子量分布、および45%を超える組成物分布幅指数(composition distribution breadth index)を特徴とする。

【0021】この開示において、「線状ポリオレフィン」の用語は、「長鎖分枝」を有しないオレフィンポリマーを表わし、「長鎖分枝」は、例えば、通常的に製造された低密度ポリエチレン、またはチエグラール重合プロセス、米国特許第4,076,698号および米国特許第3,645,992号に開示されているようにして得られた線状高密度ポリエチレンポリマーを表わす。この用語は、高圧反応器で製造された分枝ポリエチレン；エチレンとビニルアセテート、ビニルアルコール、エチルアクリレート、メチルアクリレート、またはアクリル酸との共重合体；高圧技術を用いて製造された共重合体；および多くの長鎖分枝を有する共重合体を意味するものではない。

【0022】本発明において用いられる「実質的に線状」とは、「長鎖分枝」を事実上含まず、炭素原子1000個当たり、「長鎖分枝」が約0.01未満である分子の主鎖を有する「線状ポリマー」を表わす。同様に、本発明において、「長鎖分枝を実質的に有しない」とは、炭素原子1000個当たり、約0.01未満の「長鎖分枝」を含む分子主鎖を有する「線状ポリマー」を表わす。

【0023】本発明において用いられる「長鎖分枝」という用語は、少なくとも6つの炭素原子の分子主鎖の分子鎖を表わし、その長さは、13C核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて識別することができる。長鎖分枝は、分子の主鎖と同等の長さとしてすることができる。13CNMR分光法を用いた長鎖分枝の定量方法は、Randal(Rev.Macromol.Chem.Phys.,C29(2&3),p.285～297)によって開示されている。

【0024】本発明における「短鎖分枝」とは、炭素分子が6未満の分子主鎖の分子鎖として定義され、上述のように13CNMR分光法によって識別されるであろう。

【0025】本発明において「コポリマー」は、2またはこれ以上のモノマー種の重合から得られた物質を表わし、特に、ターポリマー(例えば、3つまたはこれ以上のモノマー種の重合から得られた物質)、セスキポリマー、およびこれ以上のモノマー種の組み合わせを包含する。

【0026】ここに開示された樹脂の密度または比重は、密度測定の前に室温(23℃)の周囲の温度に48時間保持することによって付加的に調節した以外は、ASTM-D-792法を用いて測定された。本発明で開示された実質的に線状のポリオレフィン樹脂は、一般に、約0.86g/cm³～約0.96g/cm³、好ましくは約0.86g/cm³～約0.91g/cm³の範囲の樹

脂密度を有することを特徴とする。

【0027】「メルトインデックス(MI)」は、ASTM D-1238条件(190℃/2.16kg)にしたがって、低剪断速度でのもとの処理性の測定である。本発明で開示された実質的に線状のポリオレフィンについては、MIは、一般的に約0.2dg/分～約100dg/分の範囲である。好ましくは、MIは、約1dg/分～約10dg/分の範囲であり、最も好ましくは、約2dg/分～約8dg/分の範囲である。

【0028】分子量分布(MWDまたはMw/Mn)は、複数の混合多孔性カラムを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定されたパラメータであり、未知の狭いMWDを有するポリスチレン標準の溶出体積との比較である。対応は、ポリスチレン標準についての適切なマーカー・ハウウイंकMark-Houwink係数と、次の文献にしたがって製造されたポリエチレン未知物とを用いることによって達成される。(“Journal of Polymer Science, Polymer Letters”, Vol.6(621)1968, Williams and Word. この文献は本明細書の一部をなす。)

【0029】組成分布幅指数(CDBI)は、コポリマー分子へのモノマーの分布の均一性の測定であり、例えば、“J.Poly.Sci., Poly.Phys.Ed., Vol.20, p.441 (1982), (Wild et al)”に記載されているような、温度上昇溶出分別(TREF, Temperature Rising Elution Fractionation)の技術によって測定することができる。この物性は、ポリマーの結晶性、光学特性、靱性および本発明の組成物の他の多くの重要な特性に関連する。例えば、高いCDBIを有する高密度ポリオレフィン樹脂は、低CDBIの樹脂よりも容易に結晶化しないが、同等のモノマー含有量およびその他の特性を有し、本発明の目的である高められた靱性を有する。狭い組成分布の実質的に線状のポリオレフィンコポリマーの特定の用途によって生じる本発明の利点は、後述の説明で明らかとなる。

【0030】本明細書において、CDBIは、メジアン全モノマー含有量の50%以内(すなわち、+/-50%)のモノマー含有量を有するコポリマー分子の重量%として定義される。特に示さない限りは、「モノマー含有量」、「平均モノマー含有量」等の用語は、示されたポリマー間ブレンド、ブレンド成分またはモル基準の分率のバルクモノマー含有量を表わす。比較のために、モノマーを有しない線状のポリ(エチレン)のCDBIを100%として定義する。CDBIの決定は、一般に55%未満のCDBI値によって評価される広い組成分布を有するような、通常の線状触媒技術によって製造された非常に低密度のポリオレフィンと、本発明の低密度ポリオレフィンとを明らかに識別する。本発明の低密度ポリオレフィンは、一般的に70%を超えるCDBI値で評価されるような狭い組成分布を示

す。本発明で開示された実施的に線状のポリオレフィンコポリマーのCDBI値は、一般に約45%またはこれ以上であり、好ましくは、約50%またはこれ以上である。より好ましくは、CDBIは約60%またはこれ以上であり、最も好ましくは、CDBIは、約70%またはこれ以上である。

【0031】本発明の「実質的に線状」のポリオレフィンコポリマーは、好ましくは、任意の適切な重合プロセスによってメタロセン触媒を用いて製造され、このプロセスは、気相重合法、スラリー重合法、および高圧重合法を含む。しかしながら、本発明の方法は、メタロセン触媒の使用に限定されない。好ましくは、本発明の発泡組成物に使用される「実質的に線状」のポリオレフィンは、気相重合によって製造される。気相重合プロセスは、一般に、超大気圧および約50℃～約120℃の範囲の温度を用いる。そのような重合は、未反応ガスからの生成粒子の分離を促進するために適合された加圧容器内において、攪拌されたまたは流動化された触媒および生成粒子の床で行なうことができる。温度の維持は、エチレン、モノマー、水素、または窒素等の不活性ガスの循環によって達成することができる。水、酸素およびその他の望ましくない不純物のスカベンジャーとして、必要に応じてトリエチルアルミニウムを加えてもよい。製造されたポリマーは、反応器内に一定の生成物を維持するのに必要な速度で、連続的にまたは半連続的に引き出される。

【0032】重合および触媒の失活に続いて、生成されたコポリマーは、任意の適切な手段によって回収することができる。商業的には、ポリマー生成物は、窒素バージをともなして残留モノマーを除去した気相反応器から、さらなる失活もしくは触媒除去なしに直接回収することができる。

【0033】また、本発明の実質的に線状のポリオレフィンコポリマーは、メタロセンアルモキシラン(alumoxane)触媒システムの存在下で、所望のモノマーと組み合わせエチレンを重合させることによって高圧プロセスを用いて製造してもよい。この方法は、重合温度が120℃より高く、生成物の分解温度より低いこと、および重合圧力が約500kg/cm²より高いことが臨界である。生成物の分子量を制御する必要がある場合には、水素の使用または反応器温度など、分子量の制御のための当業者に既知の任意の適切な技術を用いて、その制御を行なうことができる。

【0034】本発明の実質的に線状のオレフィン性コポリマーは、少なくとも1つのα-不飽和C3～C20モノマー、場合によっては、1またはこれ以上のC3～C20ポリエーから選択された少なくとも1つのモノマーとのエチレンの重合から好ましく誘導される。本発明において用いられる、実質的に線状のポリマーを製造するために選択されるモノマーのタイプは、経済性、

および得られる架橋発泡構造体の所望の最終用途に依存するであろう。

【0035】一般に、本発明での使用に適切な α -不飽和オレフィンモノマーは、約3ないし約20の範囲の炭素原子を含む。好ましくは、 α -不飽和オレフィン

は、約3ないし約16の範囲の炭素原子を含み、最も好ましくは、約3ないし約8の範囲の炭素原子を含む。例示すると、エチレンとの共重合体として使用されるそのような α -不飽和オレフィンモノマーの例は、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-

メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、スチレン、ハロ-またはアルキル置換されたスチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルシクロヘキセン、およびビニルベンゾシクロブテン等を含むが、これらに限定されない。

【0036】一般に、本発明に使用されるポリエンは、約3ないし約20の炭素原子を含む。好ましくは、ポリエンは、約4ないし約20の炭素原子を含み、より好ましくは約4ないし約15の炭素原子を含む。好ましくは、ポリエンは、約3ないし約20の炭素原子を有する直鎖の、分枝のまたは環状の炭化水素ジエンであり、より好ましくは炭素原子数は、約4ないし約15であり、最も好ましくは約6ないし約15である。また、ジエンは、共役していないことが好ましい。そのようなジエン類としては、1, 3-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、およびジシクロペンタジエン等が挙げられるが、これらの限定されない。特に好ましくは、1, 4-ヘキサジエンである。

【0037】好ましくは、本発明のポリマー性発泡組成物は、(エチレン/ α -不飽和オレフィン)コポリマー、または(エチレン/ α -不飽和オレフィン/ジエン)ターポリマーのいずれかを含有するであろう。最も好ましくは、実質的に線状のコポリマーは、エチレン/1-ブテンまたはエチレン/1-ヘキセンである。

【0038】本発明に用いられるオレフィンコポリマーのコモノマー含有量は、典型的には、約1%ないし約32% (モノマーの全モル数を基準にして) の範囲であり、好ましくは、約2%ないし約26%であり、最も好ましくは約6%ないし約25%の範囲である。

【0039】本発明の生成物を製造するのに用いられる実質的に線状の好ましいオレフィンコポリマーは、ExactTM/登録商標の商品名で、Exxon Chemical Company (Baytown, Texas) から市販されており、Exact3022, Exact3024, Exact3025, Exact3027, Exact3028, Exact3031, Exact3034, Exact3035, Exact3037, Exact4003, Exact4024, 41, Exact4049, Exact4050, Exact4051, Exact5008および Exact8002が含まれる。最も好ましくは、実質的に線状のオ

レフィンコポリマーは、Exact3024, Exact4041および Exact5008からなる群から選択される。しかしながら、当業者は、長鎖分枝を有しないこと、分子量分布の範囲、組成分布幅指数の範囲、樹脂密度の範囲、およびメルトフローインデックスの範囲の条件を満たす他の樹脂もまた、本発明の範囲から逸脱せずに使用できることを理解するであろう。

【0040】上述の実質的に線状のオレフィンコポリマーは、本発明の組成物として最も好ましいものである一方、他のポリマーまたは樹脂を、グラフトまたは架橋の前後にこの組成物に加えることは、経済性、および本発明にしたがって得られる製品の物理的特性および取扱特性にある種の利点をもたらす。都合よく加えられるポリマーおよび樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中程度の密度のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンモノマーターポリマー、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリアクリル酸系誘導体、セルロース系誘導体、ポリエステルおよびポリハロカーボンが挙げられる。また、エチレンと以下のモノマーとの共重合体も使用することができる。かかるモノマーは、例えば、プロピレン、イソブテン、ブテン、ヘキセン、オクテン、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、イソブチル酸ビニル、ビニルアルコール、アリルアルコール、アリルアセテート、アリルアセトン、アリルベンゼン、アリルエーテル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸およびメタクリル酸である。また、過酸化硬化または加硫されたゴム製品に広く使用される種々のポリマーおよび樹脂も加えることができる。例えば、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(イソブチレン)、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリレート、およびブチルまたはハロ-ブチルゴムが挙げられる。当業者に知られているような他の樹脂もまた使用可能であり、前述の材料の混合物も含まれる。付加的なポリマーまたは樹脂の任意または全ては、組み合わせてまたは個々に、本発明の範囲内で都合よくグラフトまたは架橋させることができる。

【0041】本発明のコポリマーに加えるのに好ましい樹脂は、ポリプロピレン、ポリスチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン/エチルアクリレート、およびエチレン/メチルアクリレート、およびこれらの2つまたはそれ以上の組み合わせを含む。実質的に線状のポリオレフィンコポリマーの好ましいレベルは、全ポリマー樹脂のパーセンテージとして、約5%ないし約100%の範囲であり、より好ましくは約10%ないし約60%であり、最も好ましくは約10%ないし約40%である。

【0042】本発明の実施において有用な、組成物の架橋は、化学的架橋試薬または高エネルギー照射の使用によって好ましく達成される。化学的架橋の適切な方法は、分解性のフリーラジカル発生種の使用、またはシラングラフトの使用を含み、この方法においては、組成物の成分の分子主鎖は、後の架橋し得る化学種と化学的に反応する。後者の場合、架橋は、グラフト工程に続いて、場合によっては適切な触媒を用いて、加熱された湿気のある条件のもとで適切に行なわれる。架橋方法の組み合わせは、制御の程度を促進し、架橋の所望のレベルを制御するために使用することができる。

【0043】本発明において有効に用いられる典型的な化学的架橋剤は、有機過酸化物；アジドおよびビニル官能基シラン；多官能基ビニルモノマー；オルガノチタネート；オルガノジルコネートおよびp-キノンジオキシムを含む。化学的架橋剤は、所望の架橋反応における処理温度および許容される時間について、都合よく選択することができる。換言すると、架橋が行なわれる好ましい温度において、1分から60分の間の半減期を示す化学架橋剤を選択することによって、所望の程度に制御された架橋の速度を迅速に誘くことができる。架橋の際の処理温度および許容される時間は、例えば、合理的な速度で押出器を通過する組成物の適切な輸送等の材料の取扱いの必要性にしばしば左右される。

【0044】本発明の組成物のために適切な化学的架橋剤は、有機過酸化物、好ましくはアルキルおよびアラルキル過酸化物を含むが、これらに限定されるものではない。そのような過酸化物として、以下のものが挙げられる。すなわち、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、2, 2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブチルバレレート、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーテレフタレート、およびtert-ブチルパーオキサイド等であり、最も好ましくは、架橋剤はジクミルパーオキサイドである。

【0045】化学的に架橋した組成物は、「共試薬 (co agent)」と呼ばれる多官能価のモノマー種の添加によって改善される。以下に限定されるものではないが、本発明の化学架橋における使用に適切な共試薬の例としては、ジ-およびトリ-アリルシアヌレートおよびイソシアヌレート；アルキルジ-およびトリ-アクリレートおよびメタクリレート；亜鉛ベースのジメタクリレートおよびジアクリレート；および1, 2-ポリブタジエン樹脂が挙げられる。

【0046】本発明に使用され得る架橋剤には、一般式 $RR'SiY_2$ で表わされるアジド官能基シランが含ま

れる。ここで、Rは、Si-C結合を介してシリコンに結合したアジド官能基ラジカルを表わし、炭素、水素、場合によっては硫黄および酸素から構成され、Yは加水分解性の有機ラジカル、R'は1価の炭化水素ラジカルまたは加水分解性の有機ラジカルを表わす。

【0047】アジド-シラン化合物は、ナイトライン(nitrine)挿入反応によってオレフィンポリマーにグラフトする。シラノールへのシランの加水分解による架橋に続いて、シロキサンへのシラノールの縮合が生じる。シロキサンへのシラノールの縮合は、ジブチル錫ジラウレート、またはジブチル錫マレエート等のある種の金属石鹸触媒によって触媒化される。適切なアジド-多官能基シランは、2-(トリメトキシシリル)エチルフェニルスルフォニルアジドおよび(トリエトキシシリル)ヘキシルスルフォニルアジド等のトリアルコキシシランを含む。

【0048】本発明の実施に有用な他の適切なシラン架橋剤は、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシラン等のビニル官能基アルコキシシランを含む。これらのシラン架橋剤は、一般式 $RR'SiY_2$ で表わすことができ、Rは、Si-C結合を介してシリコンに結合したビニル官能基ラジカルを表わし、炭素、水素、および場合によっては、酸素または窒素で構成される。各Yは、加水分解性有機ラジカルを表わし、R'は炭化水素ラジカルまたはYを表わす。

【0049】通常、上述の有機過酸化物のようなフリーラジカル開始剤は、ビニルアルコキシシランとともに取り込まれて、ポリマー分子の主鎖から水素抽出を行ない、そこで、ビニル官能基シランが反応してグラフトする。米国特許第3,646,155号には、そのようなシランの例が示されている。次いで、グラフトしたポリマー性組成物は、水分に曝されてシラノール縮合反応が行なわれ、そこで、複数の側鎖のシランのグラフトが架橋する。好ましくは、組成物は適切な縮合触媒を含み、さらに、水分に接触する前に、所望のプロファイルまたは形状に成形されることは好ましい。最も好ましくは、シラン架橋剤は、2, 2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンによって開始されたフリーラジカル反応によって、ポリマーの主鎖へグラフトしたビニルトリメトキシシランである。最も好ましいシラノール縮合触媒は、ジブチル錫ジラウレートであり、これは、水分の存在下、好ましくは熱水の存在下で側鎖のシラン基の架橋を著しく促進する。

【0050】シラングラフトの縮合による水分の誘発された架橋を行なう方法は、従来技術に広く開示されている。熱水に曝すことは別として、好ましくは、組成物の軟化点を越える温度で、石膏、他の水溶性物質または吸水性物質等の水和した無機化合物は、組成物中に取り込まれることができ、これは、水和-遊離温度を越える温度まで加熱することによって、都合よく水分を放出し

て、シラン側鎖基の縮合を行なう。あるいは、水分は、押出器等の連続的な溶融処理装置内で単独または組成物の成分の1つとともに直接導入される。好ましくは、供給ポートの下流において、場合によっては、物理的に膨脹する発泡剤とともに導入される。例えば、米国特許第4,058,583号(Glander)には、窒素等の湿った不活性ガスを異形材押出機の下流ポートに注入して、シラングラフトした組成物の膨脹およびシランの縮合の両方を行なうことが記載されている。

【0051】湿分硬化したポリオレフィンのために、長期にわたって水分の安定したシステムは必須であり、米国特許第4,837,272号(Kelley)には、シラングラフトした組成物とオレガノチタネートとを反応させた後に、比較的湿分安定性の付加物が得られることが開示されている。この付加物は、大気中の水分の存在下で容易に架橋し、シラノール縮合触媒が存在しなくても架橋構造を形成する。

【0052】高エネルギーのイオン化照射でオレフィン組成物を架橋する適切な方法には、電子、X線、β線またはγ線を発生する装置の使用が含まれる。「イオン化照射」は、電磁波、あるいは直接または間接的に物質と相互作用し、次いで物質をイオン化する性質を有する荷電粒子を示す。「高エネルギー」は、そのような照射の比較的高いポテンシャルを示し、本発明の組成物の製品を均一かつ十分に浸透するために必須である。

【0053】イオン化照射に曝すことによってオレフィン組成物を架橋する最も好ましい方法は、電子ビーム照射源を使用することである。電子ビーム照射架橋の使用によって、微細なセル構造および優れた表面品質がもたらされ、これは、大部分が、膨脹処理工程の開始の前に、架橋が完了することによるものである。単一の電子ビーム源のみが、多くの連続的な押しラインによって経済的にサポートされているので、この方法の欠点は、装置の高い費用、およびこの方法を用いた連続操作が実行不可能なことである。さらに、ある種のポリマーは、所望の架橋反応を行なう代わりに、優先的な側鎖の分断または分解の影響を受けやすい。

【0054】本発明の組成物をイオン化照射に曝すことは、約0.1ないし40メガラド、好ましくは約1ないし20メガラドの範囲の放射量で達成することができる。米国特許第4,203,815号(Noda)には、高エネルギーおよび低エネルギーの両方のイオン化照射に組成物を曝して、表面品質、強度および後のヒートシーリング処理またはエンボス処理の改善を行なう方法が開示されている。架橋の量は、イオン化照射の放射量によって適切に制御することができ、本発明の最終用途の必要性によって左右される優先性を有する。場合によっては、上述の共試薬は、照射-架橋された組成物中に取り込まれることができ、硬化速度および架橋の均一性のための有利な結果を与える。

【0055】使用される架橋方法とは無関係に、許容し得る程度に発泡した製品は、架橋剤密度またはレベルのある程度の範囲を越えた架橋を行なうことのみによって得ることができる。発泡の前の過剰な架橋は、発泡組成物を非弾性的にし過ぎるので、最適な膨脹より低い膨脹と、発泡剤の与えられたレベルについての最適密度より大きな密度とをもたらす。膨脹後の架橋を引き起こす処理に関しては、過剰の架橋は、経済的に効率がよくない。最適な架橋より劣った架橋は、圧縮硬化特性または熱抵抗等の物理的特性にとって不利益である。架橋の程度を定量するための1つのパラメータは、組成物の「ゲル含有量」である。本発明において、「ゲル含有量」という用語は、約50mgの架橋生成物サンプルを、25mlのモレキュラーシーブ乾燥キシレン中に120℃で24時間浸漬した後に残留した架橋生成物(乾燥基準)の不溶性部分の重量%を示すことが意図される。架橋された発泡構造を与える場合には、処理条件は、得られるゲル濃度が、好ましくは約5%ないし約95%の範囲、より好ましくは約10%ないし約40%の範囲、最も好ましくは約12%ないし約25%の範囲となるように使用するべきである。

【0056】本発明を実施するのに有用な膨脹媒体または発泡剤は、通常の気相、液体または固体化合物または成分、あるいはそれらの混合物とすることができる。一般に、これらの発泡剤は、物理的膨脹または化学的分解のいずれかを特徴とする。物理的膨脹発泡剤において、「通常の気相」という用語は、用いられる膨脹媒体が、発泡性化合物の製造の間に経る温度および圧力においてガスであること、および、利益が要求される際に、この媒体が、気相または液相のいずれかに導かれることが意図される。

【0057】通常の気相および液体発泡剤に含まれるのは、以下のようなメタンおよびエタンのハロゲン誘導体であり、具体的には、メチルフルオライド、メチルクロライド、ジフルオロメタン、メチレンクロライド、パーフルオロメタン、トリクロロメタン、ジフルオロクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、トリフルオロクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)、エチルフルオライド、エチルクロライド、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジクロロエタン(HCFC-123)、1,1,1-トリクロロエタン、ジフルオロ-テトラクロロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(HCFC-142b)、ジクロロ-テトラフルオロエタン(CFC-114)、クロロトリフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1-トリフル

オロエタン (HFC-143a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、パーフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、2, 2-ジフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロプロパン、パーフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、クロロヘプタフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、パーフルオロブタン、パーフルオロシクロブタン、六フッ化硫黄およびこれらの混合物である。使用し得る他の通常の気相および液体発泡剤は、炭化水素および他の有機化合物である。具体的には、アセチレン、アンモニア、ブタジエン、ブタン、ブテン、イソブテン、イソプレン、ジメチルアミン、プロパン、ジメチルプロパン、エタン、エチルアミン、メタンモノメチルアミン、トリメチルアミン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、プロパン、プロピレン、アルコール、エーテル、およびケトン等である。窒素、アルゴン、ネオンまたはヘリウム等の不活性ガスおよびその化合物は、発泡剤として使用することができ、満足な結果が得られる。

【0058】高められた温度において分解してガスを発生する、固体の化学的分解性発泡剤は、本発明の組成物を膨脹させるために使用され得る。一般に、分解性固体は、130℃ないし135℃の分解温度（気相物質の遊離を伴う）を有する。典型的な化学的発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、p, p'-オキシビス（ベンゼン）スルホンヒドライド、p-トルエンスルホンヒドライド、p-トルエンスルホンセミカルバジド、5-フェニルテトラゾール、エチル-5-フェニルテトラゾール、ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、およびその他のアゾ、N-ニトロソ、カルボネートおよびスルホンヒドライド、および加熱により分解する種々の酸/炭酸水素塩化合物が挙げられる。好ましい揮発性の液体発泡剤としては、イソブタン、ジフルオロエタンまたはこれらの混合物が挙げられる。分解性固体発泡剤としては、アゾジカルボンアミドが好ましく、一方、不活性ガスとしては二酸化炭素が好ましい。

【0059】架橋発泡構造体を製造する技術は公知であり、特にポリオレフィン組成物については、よく知られている。本発明の発泡構造体は、シート、ブランク、その他の規則的または不規則的な押し出し形状、および規則的または不規則的な成型されたバンブロック等、公知のいかなる物理的形状としてもよい。発泡したまたは発泡し得る物品の公知の他の有用な形状の例は、膨脹性または発泡性粒子、成型性発泡粒子、またはビーズ、およびそのような粒子の膨脹および/または凝集および融合によって形成された製品である。発泡性製品または粒子組成物は、膨脹の前に架橋させることができ、例えば、フリーラジカルで開始された化学的架橋またはイオン化照射、または膨脹後の架橋のプロセスなどである。膨脹後の架橋は、化学的架橋剤または照射に曝することによって

行なうことができ、あるいは、シラングラフトされたポリマーが用いられる際には、場合によっては、適切なシラノール化触媒とともに水分に曝することによって行なうことができる。

【0060】発泡性組成物の種々の成分を組み合わせる手段の例としては、限定されるものではないが、以下のようなものが挙げられる。すなわち、溶融配合、拡散を制限した膨潤、および液体ミキシング等であり、場合によっては、任意のまたは全ての成分の予備微粉砕またはその他の粒径減少を行なってもよい。溶融配合は、回分式または連続プロセスで達成することができ、温度制御とともに行なうことが好ましい。さらに、溶融配合のための多くの適切な装置が知られており、単一のまたは複数のアルキメデススクリュウ輸送バレル、高剪断バンバリー（Banbury）型ミキサー、および他のインターナルミキサーが含まれる。そのような配合またはミキシングの目的は、成分の物理的処理特性に適切な方法および条件によるものであり、均一な混合物を与える。1またはそれ以上の成分は、行なわれている混合操作の間、後続の混合操作の間；または押し出し機を用いる場合には、下流に位置する1またはこれ以上のバレル内に段階的に導かれる。

【0061】膨脹可能な又は発泡可能な粒子は、組成物が、熱、及び任意ではあるが圧力の突然の放出にさらされるときに膨脹を起こすように、分解可能な、又は物理的に膨脹可能な化学膨脹剤のような発泡剤を有するであろう。

【0062】本発明のシート体を提供する1つの好ましい方法は、シラングラフト、その後の溶融混合されたプロフィルの押し出し、プロフィルの湿分誘引架橋、及び最後にプロフィルのオープン膨脹を含む。第1の工程では、ここに開示された基本的に線状のオレフィンポリマーの少なくとも1部を含む、フォーム組成物のポリマー樹脂の少なくとも1部は、押し出し機中でビニルトリメトキシシラン（VTMOS）とジクミルベルオキシドとの20：1混合物と溶融混合され、ポリマーへのVTMOSのグラフトが生ずる。この組成物は、マルチストランドダイ面から押し出され、水中で冷やされ、次いでベレット化される。その後の工程では、未グラフトポリマー樹脂、化学的に分解し得る発泡剤、着色剤、顔料、ジブチルスズジラウレートからなるシラノール反応触媒、又は任意ではあるが酸化防止剤及び安定化剤とともに、シラングラフト組成物を溶融混合し、シートダイから押し出し、次いで三本ロールスタックを通して正しい寸法のプロフィルに成形する。未押し出しのシートは、架橋を生ずるに十分な時間、温水タンクを通され、次いでガス加熱の温風炉を通され、発泡剤の分解及び膨脹を生ずる。

【0063】他の好ましい方法では、上記方法からの押し出されたプロフィルは、温水にさらされる前に、マルチ

積層され、発泡剤の分解温度以下の温度で適切なモールド内でプレス固化される。その後、シラノール反応により架橋を生ずるに十分な時間、温水にさらされる。任意ではあるが、この時点で、得られたプレフォームを再び適切なモールド内の高圧プレス下に置き、発泡剤の分解を開始させる。最後に、部分的に膨脹したプレフォームを、温風強制対流オープン内で十分に膨脹させる。

【0064】他の手順では、グラフト組成物、及び他の未グラフト樹脂並びに成分の混合物を溶融するために、“バンバリー（Banbury）”型のミキサーが使用される。溶融した混合物は、次いで、プレフォームに成型され、温水にさらすことにより架橋され、次いで上述のように膨脹させられる。

【0065】更に他の好ましい方法では、シラン-グラフト組成物は、イソブタンのような物理的に膨脹する発泡剤、追加の未グラフトポリマー樹脂、ジブチルスズジラウレートのシラノール反応触媒、タルクのような核剤、及び任意に酸化防止剤及び安定化剤と、シングルスクリュウ押し機内で溶融混合される。任意ではあるが、ツインスクリュウ押し機を用いてもよい。この組成物は、コートハンガーダイから押出され、そこでは発泡剤が膨脹し、十分に膨脹した発泡シート又はブランクが得られる。ネット状シート、ブランク、又はボードは、架橋を生ずるに十分な時間、湿度のある貯蔵庫内に置かれる。

【0066】従来知られている幾つかの添加剤が、本発明

生成物 名称	メルト インデックス (d g / 分)	密度 (g / cc)	モノマー タイプ	含量	CDBI (%)	Mw / Mn
Exact TM 4041	3.0	0.878	1-ブテン	23.5%	NA	2.0 + 0.2
Exact TM 5008	10	0.865	1-ブテン	31.6%	NA	2.0 + 0.2
Exact TM 4028	10	0.880	1-ブテン	23.1%	NA	2.0 + 0.2
Exact TM 4017	4.0	0.885	1-ブテン	20.2%	NA	2.0 + 0.2
Exact TM 3024	4.5	0.905	1-ブテン	11.2%	83.7%	2.0 + 0.2
Exact TM 3025	1.2	0.910	1-ブテン	9.6%	>83%	2.0 + 0.2
Exact TM 3012	4.5	0.910	1-ヘキセン	10.4%	88.2%	2.0 + 0.2
Exact TM 3011	3.5	0.910	1-ヘキセン	11.1%	92.0%	2.0 + 0.2
Exact TM 3030	2.25	0.905	1-ヘキセン	12.9%	92.2%	2.0 + 0.2
Exact TM 3031	3.5	0.900	1-ヘキセン	15.4%	>88%	2.0 + 0.2

注：NA = 適用不可、ポリマーはTREFを決定するには溶解性が高すぎる

【0069】

【実施例】以下の実施例は、本発明の所定の特徴を例示するものであり、何ら本発明を限定することを意図するものではない。

【0070】実施例1-7は、本発明の連続押しプロセスを示す。

【0071】実施例1

主として本発明の樹脂、及び柔軟剤としてポリエチレン

* 明の範囲を逸脱することなく、本発明の組成物に添加され得る。特に、補強、強化、又はフォーム組成物のレオロジー特性を修正するために、粒状及びファイバー状フィラーのような、架橋フォーム構造の組成の開発及び製造に対し適切な物質を添加することが考えられる。また、酸化防止剤（例えばアーガノックス（Irganox）1010のようなヒンダードフェノール、アーガフォス（Irgafos）168のような亜リン酸塩、又はアジェライト（Agerite）AK、樹脂D若しくはフレクトール（Flectol H）のような重合したトリメチルジヒドロキノリン）、紫外線及び熱的安定化剤、顔料又は着色剤、タルク等のようなセル-成長核剤、脂肪酸、エステル（例えばグリセロールモノステアレート）又はアミド、特性修正剤、加工助剤、添加剤、架橋又はたの反応を促進させるための触媒、上述の物質の2種又はそれ以上の混合物の添加もまた、考えられる。

【0067】下記表1は、本発明に使用するに適切な、幾つかの基本的な線状のポリオレフィンコポリマーの或るパラメーター特性の非限定的な表である。表1に記載された物質は、市販されており、米国、テキサス州、ベイトウンの工場において、エクソンケミカルカンパニーにより製造されたものである。

【0068】

【表1】

／エチルアクリレート（EEA）からなるシラン-グラフト組成物を、約200℃に維持された、60mm径、24：1のL/Dの、シングルスクリュウ押し機を用いて、約301b/h rの速度で製造した。有機過酸化物質及びビニルトリメトキシシランの混合物を、押し機の供給口に直接供給した。グラフト組成物を、水冷ドラフを通してマルチストランドダイヘッドを通過させ、造粒機によりペレット状に切断した。このペレットの組成

は、以下の通りである。

* * 【0072】

p b w	物質
90	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
10	DPDA 6182 (0.930 g/cm ³ 、1.5MI) ポリエチレン/エチルアクリレート、15%エチルアクリレート 含量、ユニオンカーバイド社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス(Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ(Vulcup)-R、2,2'-ビス(tert-ブチ ルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス(Her cules)ケミカル社

【0073】薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成
分と5ガロンのドラムタンブラー内で混合し、計量し
て、約200℃に維持され、14インチの幅のコートハ
ンガーダイヘッドを備えた、2.5インチの径、24:
1のL/Dのシングルスクリュー押出し機に供給し、2※

※4インチの幅の三本ロールスタックを通過させ、以下の
組成の、9インチの幅×0.069インチの厚さの未膨
脹シートを形成した。
【0074】

p b w	物質
78.9	Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182 グ ラフト、上述のものから
3.3	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2 .0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ーバイド社
11.6	EEA-6182中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド4 0%濃縮物
3.9	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジnkステアレート、30 %ジnkオキシド濃縮物
2.3	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0075】このシートを190°F及び95%相対湿
度に80分間さらし、シラノール反応架橋を行った。そ
の後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒ
ーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を670°F
に維持し、追加の空気730°Fに維持したとこ
ろ、架橋組成物は20インチの幅×0.150インチの
厚さに膨脹した。得られた密度は6pcfであり、追加
の特性を表2に示す。

【0076】比較例1A

LDPE及びLLDPEの混合物を含むシラングラフ★

p b w	物質
67	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、1.5M I)、ノバコア(Novacor)ケミカル社
33	ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm ³ 、2.5 MI)、ユニオンカーバイド社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス(Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ(Vulcup)-R、2,2'-ビス(tert-ブチ ルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス(Her cules)ケミカル社

【0078】薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成
分と200ガロンのリボンブレンダー内で混合した。混
合物を計量して、約125℃に維持され、30インチの

★トされた薄片状組成物を、約200℃に維持された、4
インチ径、44:1のL/Dの、シングルスクリュー押
出し機を用いて、約400lb/hrの速度で製造し
た。有機過酸化物及びビニルトリメトキシシランの混合
物を、押出し機の供給口に直接供給した。グラフト組成
物を、水冷トラフを通してマルチストランドダイヘッド
を通過させ、造粒機によりベレット状に切断した。この
ベレットの組成は、以下の通りである。

【0077】

幅のコートハンガーダイヘッドを備えた、6インチの
径、24:1のL/Dのシングルスクリュー押出し機に
供給し、52インチの幅の三本ロールスタックを通過さ

せ、以下の組成の未膨脹シートを形成した。

* * 【0079】

p b w	物質
67.5	LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
11.2	LF-0219A、LDPE (0.919g/cm ³ 、1.5MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
3.5	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm ³ 、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
9.8	LDPE (0.919g/cm ³ 、1.5MI) 中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
6.0	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
2.0	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0080】上述のように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は6pcfであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例1の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。

【0081】実施例2

※この実施例は、本発明の方法に従った、2pcfの密度のフォーム構造の製造を示すものである。

【0082】基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーのシラノールグラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、コートハンガーダイを有するシートライン上に押出し、5インチの幅と0.070インチの厚さの連続シートの形に裂いた。このシートは、以下の組成を有している。

【0083】

※

p b w	物質
56.7	Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182 グラフト、上述の実施例1から
3.6	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm ³ 、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
33.2	EEA-6182中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
3.9	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
2.3	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0084】このシートを200°F/95%相対湿度に60分間さらし、シラノール反応及び架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を680°Fに維持し、追加の空気730°Fに維持したところ、架橋組成物は20インチの幅×0.365インチの厚さに膨脹した。得られた密度は2.2pcfであり、★

★追加の特性を表2に示す。

【0085】比較例2A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除いて、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用いて、以下の組成の、シラノールグラフトされた薄片状組成物を製造した。

【0086】

p b w	物質
80	LF-0219A, LDPE (0.919g/cm ³ 、1.5MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
20	ETS 9078, LLDPE (0.910g/cm ³ 、2.5MI)、ユニオンカーバイド社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ (Vulcup) -R、2,2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Herc)

cul es) ケミカル社

【0087】比較例1Aに記載されているように、薄片 * シートライン上に押出し、以下の組成の押出し物を得
状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コー た。

トハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えた* 【0088】

p b w	物質
56.7	LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
3.6	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、 2.0 mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオン カーバイド社
33.2	LDPE (0.919 g/cm ³ 、1.5 MI) 中ペイヤーADC C/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
4.0	高圧LDPE (7-8 MI) 中20%ジンクステアレート、30 %ジンクオキシド濃縮物
2.5	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8 MI) 中50%酸化チタン

【0089】上述のように、このシートを190° Fの ※のフォーム構造の製造を示すものである。

湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、
次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得
られた密度は2 p c fであり、比較特性を表2に示す。
基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、
実施例2の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDP 20
E/LLDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強
度、伸び、及びより微細なセルサイズを示した。

【0090】実施例3

この実施例は、本発明の方法に従った、3 p c fの密度※

p b w	物質
68.1	Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182 グ ラフト、上述の実施例1から
3.4	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2 .0 mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ーバイド社
22.3	EEA-6182中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド4 0%濃縮物
3.7	高圧LDPE (7-8 MI) 中20%ジンクステアレート、30 %ジンクオキシド濃縮物
2.5	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8 MI) 中50%酸化チタン

【0093】実施例1に記載されているように、このシ

ートを150° F及び95%相対湿度に18時間さら
し、シラノール反応架橋を行った。その後、このシート
を、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発
泡炉を通過させ、表面温度を700° Fに維持し、追加 40
の空気で750° Fに維持したところ、架橋組成物は1
6.5インチの幅×0.350インチの厚さに膨脹し
た。得られた密度は3.0 p c fであり、追加の特性を★

p b w	物質
67	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、2.0 MI) 、ノバコア (Novacor) ケミカル社
33	ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm ³ 、2.5 MI)、ユニオンカーバイド社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社

【0091】基本的に線状の実施例1のオレフィンコボ
リマーのシラノールグラフト組成物を追加の薄片状成分と
混合し、実施例1に記載されているように、コートハン
ガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン
上に押出し、5インチの幅と0.070インチの厚さの
連続シートに裂いた。このシートは、以下の組成を
有している。

【0092】

★表2に示す。

【0094】比較例3A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除い
て、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用
いて、以下の組成の、シラノールグラフトされた薄片状組
成物を製造した。

【0095】

25

26

0.02 バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0096】比較例1Aに記載されているように、薄片 *シートライン上に押出し、以下の組成の押出し物を得た。
状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コー

トハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えた* 【0097】

p b w 物質

59.6 LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
9.0 LF-0219A、LDPE (0.919g/cm³、2.0MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
3.5 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm³、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
22.3 LDPE (0.919g/cm³、1.5MI) 中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
4.1 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
2.5 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0098】上述のように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は3pcfであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例3の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。

【0099】実施例4

*この実施例は、本発明の方法に従った、4pcfの密度のフォーム構造の製造を示すものである。

【0100】主として本発明の樹脂、及び柔軟剤としてポリエチレン/エチルアクリレート (EEA)、及びSAX7401と名付けられた、少量のフルオロエラストマー加工助剤からなるシラン-グラフトされた薄片状組成物を、実施例1に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の成分からなる。

* 【0101】

p b w 物質

85 Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
10 DPDA 6182 (0.930g/cm³、1.5MI) ポリエチレン/エチルアクリレート、15%エチルアクリレート含量、ユニオンカーバイド社
5 SAX7401、フルオロエラストマー加工助剤、デュボンケミカル社
0.4 #CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.02 バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0102】基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシラン-グラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に★

★押出し、8インチの幅と0.041インチの厚さの連続シートに裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

【0103】

p b w 物質

72.0 Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182/SAX 7401グラフト、上述のものから
3.5 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm³、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社

27

28

- 18.5 EEA-6182中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド4
0%濃縮物
- 4.0 高圧LDPE(7-8MI)中20%ジnkステアレート、30
%ジnkオキシド濃縮物
- 2.0 白色濃縮物、高圧LDPE(7-8MI)中50%酸化チタン

【0104】実施例1に記載されているように、このシ
ートを150°F及び95%相対湿度に16時間さら
し、シラノール反応架橋を行った。その後、このシート
を、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発
泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加
の空気中で750°Fに維持したところ、架橋組成物は2
1インチの幅×0.150インチの厚さに膨脹した。得
られた密度は4.1pcfであり、追加の特性を表2に*

*示す。

【0105】比較例4A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除い
て、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用
いて、以下の組成の、シラングラフトされた薄片状組
成物を製造した。

【0106】

p b w

物質

- 67 LF-0219A, LDPE(0.919g/cm³、2.0M
I)、ノバコア(Novacor)ケミカル社
- 33 ETS 9078, LLDPE(0.910g/cm³、2.5
MI)、ユニオンカーバイド社
- 0.4 #CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス(Huls
)アメリカ社
- 0.02 バルカップ(Vulcup)-R、2,2'-ビス(tert-ブチ
ルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス(Her
cules)ケミカル社

【0107】比較例1Aに記載されているように、薄片
状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コー
トハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えた※

※シートライン上に押出し、以下の組成の押出し物を得
た。

【0108】

p b w

物質

- 73.1 LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
- 3.5 DFDA-1173 NT, LDPE(0.92g/cm³、2
.0mi)中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ
ーバイド社
- 15.2 LDPE(0.919g/cm³、1.5MI)中ペイヤーAD
C/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
- 6.0 高圧LDPE(7-8MI)中20%ジnkステアレート、30
%ジnkオキシド濃縮物
- 2.0 白色濃縮物、高圧LDPE(7-8MI)中50%酸化チタン

【0109】実施例1Aに示すように、このシートを1
90°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架
橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過
させた。得られた密度は4pcfであり、比較特性を表
2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマ
ーを含む、実施例4の対象架橋フォーム構造は、この例
のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた
引っ張り強度、伸び、及びより微細なセルサイズを示し
た。

【0110】実施例5

この実施例は、本発明に従って製造された物質のオーム
特性のプロセス依存性を示す。

【0111】実施例4からの、押し出され、カレンダー
成型されたサンプルを、0.75インチの合計の厚さと

なるように重ね、型に入れ、300°Fの一定の温度に
維持されたブラテンを有する200トンの圧縮成型プレ
スにより、67分間プレスした。圧力を解放し、プレス
を開け、圧力の減少に応じて、成型されたロールパン状
のものを部分的に膨脹させた。圧縮成型時の塑性物中の
残留湿分の効果によってのみ架橋が誘引される。得られ
た密度は3.2pcfであり、追加の特性を表1に示
す。この対象物は、比較例3AのLLDPE/LDPE
フォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧
縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。本発明
の3pcfの密度を有するものでもある実施例3のフォ
ーム構造と比較して、所定の特性が優れており、このこ
とは、本発明の発見に係るフォーム特性が、かなりプロ
セス依存性をもつことを示している。

【0112】実施例6

この実施例は、ポリプロピレンと、本発明の基本的な線状のオレフィンポリマーに基づく、3 p c fの密度のフォーム構造の製造を示すものである。主として3MIポリプロピレンと、本発明の3MI樹脂とからなるシラン*

p b w	物質
70	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
30	Escorenn TM PD 9272 (0.89 g/cm ³ 、3.1MI)、ポリプロピレン、エクソンケミカル社
0.5	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス(Huls)アメリカ社
0.025	バルカップ(Vulcup)-R、2,2'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス(Hercules)ケミカル社

【0114】基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシラン-グラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に※

p b w	物質
72.0	Exact (TM/登録商標) 4041/Escorenn TM PD 9272 グラフト、上述のものから
3.6	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
23.8	EEA-4041中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物

【0116】実施例1に記載されているように、このシートを150°F及び95%相対湿度に32時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は20インチの幅×0.190インチの厚さに膨脹した。得られた密度は2.8 p c fであり、追加の特性を表3に示す。比較及び対照のため、3 p c fの密度の競合する有機過酸化合物架橋フォーム生成物を示す。

★

p b w	物質
30	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
70	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、2.0MI)、ノバコア(Novacor)ケミカル社
0.5	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス(Huls)アメリカ社
0.02	バルカップ(Vulcup)-R、2,2'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス(Hercules)ケミカル社

【0120】基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシラン-グラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に☆

p b w	物質
-------	----

*-グラフトされた薄片状組成物を、実施例1に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の組成を有する。

【0113】

※押出し、7インチの幅と0.052インチの厚さの連続シートの形に裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

【0115】

★【0117】実施例7

この実施例では、主としてLDPEと、本発明の基本的な線状の少量のオレフィンポリマーのシラングラフト組成物に基づく、4 p c fの密度のフォーム構造が製造される。

【0118】シラン-グラフトされた薄片状組成物を、実施例1に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の組成を有する。

【0119】

☆押出し、8インチの幅と0.041インチの厚さの連続シートの形に裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

【0121】

31	32
72.0	Exact ("登録商標) 4017/Escorenn PD 9272グラフト、上述のものから
3.5	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm ³ 、2 .0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ー バイド社
18.5	EEA-4041中ペイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド4 0%濃縮物
4.0	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30 %ジンクオキシド濃縮物
2.0	黒色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中45%カーボンブラ ック

【0122】実施例1に記載されているように、このシートを150°F及び95%相対湿度に16時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は21インチの幅×0.150インチの厚さに膨脹した。得られた密度は4.1pcfであり、追加の特性を表3に示す。比較及び対照のため、4pcfの密度の競合する照射架橋フォーム生成物を示すが、これは、引張り強度及び伸びの特性に対する本発明の発見の対象物が優れていることを示している。

【0123】実施例8-14は、圧縮成型の使用により製品の製造を示す。

【0124】実施例8

p b w	物質
100	Exact ("登録商標) 4041、エクソンケミカル社
10	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.25	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
0.5	ジクミルベルオキシド、99%活性

【0126】発泡剤の分解温度以下である約240°Fで、混合物を溶融させることにより、内部高剪断“バンバリー (Banbury)”型ミキサー内で組成物を混合した。得られた混合物を、1.25インチの深さの矩形のモールドキャビティを満たすように、カレンダー成型してプレフォームとした。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に305°Fで55分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で330°Fで40分間更に加

*この実施例は、化学的架橋(有機過酸化物)及びシラン-グラフトの両方の使用、及びその後の湿度分を含む熱にさらしてシラノール縮合及び架橋を行うことにより、プレス硬化されたフォームバン(ロールバン状のもの)を製造するために、基本的に線状のオレフィンコポリマーを使用することを示す。プロセス条件、架橋シーケンス、及び膨脹の手順は、架橋方法の特定の選択のため、この技術分野の架橋したフォーム構造の製造を最適化するために調整された。この実施例では、架橋したLDPE成型フォームバンの製造のために一般に採用される方法により、本発明のオレフィンコポリマーの対象物について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。使用した組成物は、以下のものを含む。

【0125】

*

※熱した。得られた密度は2pcfであり、追加の特性を表4に示す。内部空隙及び過剰架橋の傾向、及び未膨脹、同様に硬化したLLPDE応答の徴候がここに観察された。

【0127】実施例9

この実施例では、本発明のオレフィンコポリマー対象物は、以下の組成に従って、実施例1に記載された方法により、シラン-グラフトされた。

【0128】

p b w	物質
100	Exact ("登録商標) 4041、エクソンケミカル社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ (Vulcup) -R、2,2'-ビス (tert-ブチルベルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0129】上記シラン-グラフト組成物を用いて、発泡剤の分解温度以下である約240°Fで、混合物を溶融させることにより、内部高剪断“バンバリー (Ban

bury)”型ミキサー内で以下の組成を混合した。

【0130】

33

34

p b w	物質
100	Exact (TM/登録商標) 4041/VTESOS-、グラフ ト樹脂、上述のものから
14	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.3	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
6.0	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92g/cm ³ 、2 .0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ー バイド社

【0131】得られた混合物を、1.25インチの深さの矩形のモールドキャビティを満たすように、カレンダー成型してプレフォームとした。次いで、このプレフォームを95%の相対密度の条件に架橋を生ずるに十分な時間さらした。このプレフォームをモールドに入れ、200トンの圧縮モールドプレス内に290°Fで75分間保持した。プレスから取り出した後、得られたパンを熱風炉内で330°Fで40分間更に加熱した。得られた密度は2pcfであり、追加の特性を表11に示す。

【0132】実施例10

ここでは、シラン-グラフトされ、架橋した、実施例9*

のプレフォームを、炉内で330°Fで60分間、プレス操作なしに、即ち自由膨脹させた。得られた密度は2.7pcfであり、追加の特性を表4に示す。

【0133】実施例11

この実施例では、以下の組成を有する、エチレンビニルアセテート (EVA)、エチレンメチルアクリレート (EMA)、及びエチレン/プロピレンジエンモノマーターポリマー (EPDM) の混合された組成物中内における本発明のオレフィンコポリマーの対象物について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。

【0134】

p b w	物質
30	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
5	AT-1070、EVA、9%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社
30	AT-1070、EVA、17%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社
30	XV53-04、EMA、15%メチルアクリレート含量、 0.7M. I.、エクソンケミカル社
5	ノルデル (Nordel) 1440、EPDM、45ムーニー 粘度、55%エチレン含量、5%ジエン含量、デュボン社
10	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.11	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
0.9	ジクミルベルオキシド、99%活性
0.05	アーガノックス (Irganox) 1010、酸化防止剤、 チバガイギー社

【0135】組成物を、実施例8に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に290°Fで60分間保持した。プレスから取り出した後、得られたパンを熱風炉内で330°Fで60分間更に加熱した。得られた密度は1.5pcfであり、追加の特性を表4に示す。

【0136】実施例12

※この実施例では、以下の組成を有する、エチレンビニルアセテート (EVA) 及びエチレン/プロピレンジエンモノマーターポリマー (EPDM) の混合された組成物内における本発明のオレフィンコポリマーの対象物の低比重型について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。

【0137】

※

p b w	物質
50	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
10	AT-2306、EVA、23%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社
30	AT-2803、EVA、28%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社
10	ノルデル (Nordel) 1440、EPDM、45ムーニー 粘度、55%エチレン含量、5%ジエン含量、デュボン社

35

36

14	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.2	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
1.0	ジクミルベルオキシド、99%活性
0.5	アーガノックス (Irganox) 1010、酸化防止剤、 チバガイギー社
0.6	シリコンオイル
0.4	コージェント
20	炭酸カルシウム

【0138】この組成物を、実施例8に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に290°Fで60分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で330°Fで60分間更に加熱した。得られた密度は2pcfであり、追加の特性を表4に示す。

*【0139】比較例13

10 この例では、架橋LDPEモールドフォームバンの製造に一般に使用されている方法により、LDPEについて、有機過酸化物架橋システムが用いられた。この組成物は、以下の成分を含む。

【0140】

*

p b w	物質
100	ダウレックス (Dowlex) 510、LDPE (0.919g / cm ³ 、2.0MI)、ダウケミカル社
14.4	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.25	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
0.52	ジクミルベルオキシド、99%活性
0.53	パラフィンオイル

【0141】この組成物を、実施例8に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に310°Fで40分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で320°Fで25分間更に加熱した。得られた密度は2pcfであり、追加の特性を表4に示す。

※【0142】比較例14

この例では、架橋EVAモールドフォームバンの製造に一般に使用されている方法により、EVAについて、有機過酸化物架橋システムが用いられた。この組成物は、以下の成分を含む。

【0143】

※

p b w	物質
100	ダウレックス (Dowlex) 510、LDPE (0.919g / cm ³ 、2.0MI)、ダウケミカル社
14.4	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0.25	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
0.52	ジクミルベルオキシド、99%活性
0.53	パラフィンオイル

【0144】この組成物を、実施例8に記載されたように225°Fの熔融温度で混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に295°Fで40分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風

炉内で320°Fで25分間更に加熱した。得られた密度は2.1pcfであり、追加の特性を表4に示す。

【0145】

40 【表2】

連続プロセス例の比較特性

	実施例 1	実施例 1 A	実施例 2	実施例 2 A	実施例 3	実施例 3 A	実施例 4	実施例 4 A
密度 (pcf)	6	6	2.2	2	2	2	4.1	4
引っ張り強度 (psi)	235	154	77	40	113	53	132	91
伸び (%)	562	350	474	235	533	360	475	345
引裂き強度 (pli)	29.3	38	11.6	11.6	18.1	14.5	22.3	26.6
25%における 圧縮抵抗 (psi)	10.9	17	3.3	4.9	4.6	5.1	5.7	8.9
圧縮永久歪 50%(%) COMPR	9	15	32.8	30	17.6	25	20	20
セルサイズモード 熱安定性 (%)	0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3
収縮 250° F 3時間								

【0146】

* * 【表3】

	実施例 5 自由膨脹	実施例 5 自由膨脹	実施例 5	実施例 3 A	3PCF XLPE 実施例 TORAY 7	4PCF RADIATION例 XL 31-4467,9 (Volata #4A)
密度 (pcf)	4.1	3.2	2.8	3	3	4.1
引っ張り強度 (psi)	132	116	94	53	132	108
伸び (%)	475	460	405	360	124	475
引裂き強度 (pli)	22.3	17.6	14.5	235	22.3	20
25%における 圧縮抵抗 (psi)	5.7	5	5.1	5.7	10	
圧縮永久歪 50%(%) COMPR	20	14.5	25	20	16	
セルサイズモード 熱安定性 (%)	0.2	0.15	0.4	0.2	ND	
収縮 250° F 3時間			31.3	1.9		

【0147】

* * 【表4】

成型されたパンの比較特性

組成:	8	9	10	11	12	13	14
密度 (PCF)	2	2.09	2.66	1.5	2.0	2.06	2.1
引張り強度 (psi)	ND	55	ND	35	75	50	61
極限伸び (%)	ND	440	ND	280	260	180	370
25%CD (psi)	ND	3.4	ND	2.3	2.3	10	5.1
50%CS (%)	ND	30	ND	35	35	20	18
セルサイズモード (mm)	気孔潰れ ^a	0.5 ^b	1.0 ^b	0.1	0.2	0.14	0.15

注 a: 低品質フォーム

b: 1.5mmセルを伴う

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 11 年（1999）10 月 26 日

【公開番号】特開平 8-176332
 【公開日】平成 8 年（1996）7 月 9 日
 【年通号数】公開特許公報 8-1764
 【出願番号】特願平 7-264940
 【国際特許分類第 6 版】

C08J 9/04 CES
 3/24 CES
 3/28 CES
 9/16 CES

// C08L 23:04

【F I】

C08J 9/04 CES
 3/24 CES A
 3/28 CES
 9/16 CES

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 7 月 29 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンと C3～C20、 α -不飽和エチレン性モノマーとを重合して、
 (i) 約 0.86g/cm³～約 0.96g/cm³の樹脂密度、
 (ii) 約 0.5dg/分～約 100dg/分のメルトインデックス、
 (iii) 約 1.5～約 3.5 の分子量分布、及び
 (iv) 約 45%よりも大きい組成物分布広さインデックス

により特徴づけられるコポリマーを与える工程、組成物に架橋を誘引する工程、及び組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法。

【請求項 2】 前記コポリマーは、少なくとも 1 種の C3～C20 ポリエンによっても重合される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記コポリマーは、実質的に長鎖分枝がない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 前記コポリマーは、実質的に 20 炭素原子を越える側鎖長がない請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記組成物は、前記ポリオレフィンコポリマーを少なくとも約 5%、約 100%までを含む混合物を包含する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 前記組成物は、化学的に分解し得る発泡剤を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 前記発泡剤は、架橋を行う前に添加される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記発泡剤は、架橋を行った後に添加される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】 前記組成物は、更に物理的発泡剤を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 前記発泡剤は、架橋を行う前に添加される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記発泡剤は、架橋を行った後に添加される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 前記架橋は、重合組成物をシラン架橋剤と反応させることにより行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記架橋は、遊離基発生開始剤により行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 前記架橋は、照射により行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】 追加の反応性モノマーが架橋剤として含まれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】 追加のポリマー樹脂が、グラフトの後、架橋の誘引前に組成物に加えられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】 物質の密度は、22pcf 未満、0.7cf を越える値である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】 物質中、少なくとも 70%のセルが閉ざされている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】 前記組成物は、約 5%を越え、約 40

%未満のポリオレフィンコポリマーを含む請求項1に記載の方法。

【請求項20】 前記組成物は、約70%を越えるポリオレフィンコポリマーを含む請求項1に記載の方法。

【請求項21】 前記物質はビーズである請求項1に記載の方法。

【請求項22】 請求項1により製造された物質。

【請求項23】 ポリプロピレンと、シラン-グラフトされた、基本的に線状のポリオレフィンとの混合物を含む、発泡可能な、架橋可能な組成物。

【請求項24】 前記ポリプロピレンは、95/5と60/40の間の重量比で前記ポリオレフィンと混合される請求項23に記載の組成物。

【請求項25】 実質的にグラフトされていないホモポリマーまたはコポリマーポリプロピレンと、シラン-グラフトされた、基本的に線状の、メタロセン触媒反応されたLLDPEとの混合物を含み、前記LLDPEは、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランからなる群から選ばれた多官能ビニルシランによりシラン-グラフトされており、前記ポリオレフィン、約0.86g/cm³〜約0.96g/cm³の樹脂密度、約0.5dg/分〜約100dg/分のメルトインデックス、約1.5〜約3.5の分子量分布、及び約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスを有している、架橋された発泡組成物。

【請求項26】 ポリプロピレンと、シラン-グラフトされた、基本的に線状ポリオレフィンとの混合物を含む、発泡可能な、架橋可能な組成物を提供する工程、前記組成物に発泡剤を導入する工程、および前記組成物を発泡させてフォームとする工程を具備する、発泡組成物の製造方法。

【請求項27】 シラン-グラフトされた、基本的に線状ポリオレフィンを得る工程、ポリプロピレンを得る工程、前記ポリオレフィンとポリプロピレンの混合物を形成する工程、および前記混合物を発泡剤により発泡させる工程を具備する発泡組成物の製造方法。

【請求項28】 エチレンと約3〜約20の炭素原子を含む、 α -不飽和エチレン性モノマーとを共重合して、(i)約0.86g/cm³〜約0.96g/cm³の樹脂密度、(ii)約0.5dg/分〜約100dg/分のメルトインデックス、(iii)約1.5〜約3.5の分子量分布、及び(iv)約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスにより特徴づけられるコポリマーを得る工程、前記コポリマーをシラングラフト剤でグラフトする工程、前記コポリマーとポリプロピレンを混合して樹脂を形成する工程、前記樹脂に架橋を誘引する工程、及び前記樹脂を発泡さ

せる工程を具備する発泡組成物の製造方法。

【請求項29】 エチレンおよびプロピレンを含むポリオレフィンの40重量%までを有する、単一部位で重合開始されたポリオレフィンを含み、一部が架橋され、発泡可能であるポリマー混合物。

【請求項30】 前記エチレンおよびプロピレンを含むポリオレフィンは、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーの3元共重合体である請求項29に記載のポリマー混合物。

【請求項31】 エチレンおよびプロピレンを含むポリオレフィンの40重量%までを有する、単一部位で重合開始されたポリオレフィン樹脂を含むポリマー混合物を提供する工程、および前記ポリマー混合物を架橋する工程を具備する架橋したポリマー混合物の製造方法。

【請求項32】 前記エチレンおよびプロピレンを含むポリオレフィンは、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーの3元重合体である請求項31に記載の方法。

【請求項33】 前記ポリマー混合物を発泡させる工程を更に具備する請求項31に記載の方法。

【請求項34】 前記ポリマー混合物を発泡させる工程は、前記ポリマー混合物を増加した温度および圧力下で圧縮成型することからなる請求項31に記載の方法。

【請求項35】 低密度ポリエチレン樹脂と、少なくとも1種のシラングラフトされた、単一部位で重合開始されたポリオレフィン樹脂とのポリマー混合物を含む、物理的に発泡された発泡体。

【請求項36】 低密度ポリエチレン樹脂と、少なくとも1種のシラングラフトされた、単一部位で重合開始されたポリオレフィン樹脂との混合物を提供する工程、前記混合物を押し出す工程、および混合物を発泡させて発泡体を形成する工程を具備する物理的に発泡された、シラングラフトされた発泡体の製造方法。

【請求項37】 シラングラフトされた、基本的に線状のオレフィンコポリマーを含み、前記基本的に線状のオレフィンコポリマーは、約0.86g/cm³〜約0.96g/cm³の樹脂密度、約1.5〜約3.5の分子量分布、約0.5dg/分〜約100dg/分のメルトインデックス、及び約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスを有しており、前記シランはC2アルコキシ基を有するビニルシランであるポリオレフィン製品。

【請求項38】 シラングラフトされた、基本的に線状のオレフィンコポリマーと発泡剤とを含む混合物を提供する工程、および前記ポリマー混合物を架橋する工程とを具備し、前記シランはC2アルコキシ基を有するビニルシランである、ポリマー製品の製造方法。

【請求項39】 発泡工程前に、ポリマー混合物を部分的に架橋する工程を更に具備する請求項38に記載の方法。

【請求項40】 ポリマー混合物を部分的に架橋する工

程は、ポリマー混合物を過酸化物と反応させることを含む請求項38に記載の方法。

【請求項41】 前記ポリマー混合物を発泡させる工程は、前記ポリマー混合物を増加した温度および圧力下で圧縮成型することからなる請求項38に記載の方法。

【請求項42】 約0.86g/cm³～約0.96g/cm³の樹脂密度、約1.5～約3.5の分子量分

布、約0.5dg/分～約100dg/分のメルトインデックス、及び約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスを有する、シラングラフトされた、基本的に線状のオレフィンコポリマーを含み、前記シランはC2アルコキシ基を有するビニルシランである発泡ポリオレフィン製品。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成14年12月18日(2002.12.18)

【公開番号】特開平8-176332
 【公開日】平成8年7月9日(1996.7.9)
 【年通号数】公開特許公報8-1764
 【出願番号】特願平7-264940
 【国際特許分類第7版】

C08J 9/04 CES
 3/24 CES
 3/28 CES
 9/16 CES

// C08L 23:04

【FI】

C08J 9/04 CES
 3/24 CES A
 3/28 CES
 9/16 CES

【手続補正書】

【提出日】平成14年9月18日(2002.9.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】シランが少なくとも1つの加水分解基を有する、メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂を含む混合物を架橋する工程を具備する物質の製造方法。

【請求項2】前記メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂はポリエチレン、エチレンとC3-C20アルファオレフィンのコポリマー、エチレンとスチレンのコポリマー、ポリプロピレン、又はエチレンとC3-C20アルファオレフィンとC4-C20ジエンのコポリマーであり、オレフィンコポリマー樹脂は、0.96g/cm³以下の密度、1.5～3.5の分子量分布、0.5～100dg/分のメルトリレンジンデックス、及び45パーセントを超える組成物分布幅インデックスを有し、前記メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂へグラフト化されたシランは、少なくとも1つの加水分解基を有するビニルシランを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂と、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン-ブ

ロビレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー-ターポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、エチレン-マレイン酸無水物コポリマー、又はエチレン-エチルアセテートコポリマーとを混合して、ポリマーブレンドを形成する工程を更に具備する請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記混合物はシラン架橋性ポリマーブレンドであり、5～100重量%の、メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂を含む請求項1に記載の方法。

【請求項5】前記ポリマーブレンドは、5～95重量%のゲル含量を有する請求項3又は4に記載の方法。

【請求項6】前記混合物の一部をシラングラフト化する工程を更に具備する請求項1に記載の方法。

【請求項7】前記ビニルシランは、2又は3個の加水分解基を有する請求項1に記載の方法。

【請求項8】前記ビニルシランは、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項9】前記混合物は、発泡剤を更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項10】前記混合物を発泡させる工程を更に具備する請求項1、2、又は3に記載の方法。

【請求項11】前記発泡工程は、昇温及び昇圧下において前記混合物を圧縮成形することを含む請求項10に記載の方法。

【請求項12】架橋前又は架橋後に、前記発泡剤が前記混合物に加えられる請求項9に記載の方法。

【請求項13】前記発泡前に前記混合物が部分的に架橋

される請求項10に記載の方法。

【請求項14】前記混合物の架橋は、前記混合物を湿分にさらすことを含む請求項1、2又は3に記載の方法。

【請求項15】前記混合物の架橋は、前記混合物を過酸化剤と反応させることを含む請求項1、9、10、又は11に記載の方法。

【請求項16】前記架橋は、シラン架橋剤、フリーラジカル発生開始剤、照射、又はそれらの少なくとも1種を含む組合せにより行われる請求項1、9、10、又は11に記載の方法。

【請求項17】前記混合物を押出し成形する工程を更に具備する請求項1、9、又は10に記載の方法。

【請求項18】前記混合物は、セル核形成剤及びガス交換添加剤を更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項19】前記混合物は、更に 353 kg/m^3 未満、 11.2 kg/m^3 を超える密度を有するフォームに押出し成形されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項20】前記物質は、ビーズ、シート、厚板、成形されたバン素材、粒子、及びそれらの形状を組み合わせることにより得られた他の形状に成形されることを特徴とする請求項1、9、10、又は17に記載の方法。

【請求項21】請求項1の方法から製造された製品。

【請求項22】メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂と発泡剤を含む混合物を架橋する工程、

前記混合物を押出し成形する工程、及び前記混合物を発泡させる工程を具備する発泡ポリマー製品の製造方法。

【請求項23】前記メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン、エチレンとC3-C20アルファオレフィンのコポリマー、エチレンとスチレンのコポリマー、ポリプロピレン、又はエチレンとC3-C20アルファオレフィンとC4-C20ジエンのコポリマーであり、オレフィンコポリマー樹脂は、 0.96 g/cm^3 以下の密度、 $1.5\sim 3.5$ の分子量分布、 $0.5\sim 100\text{ dg/分}$ のメルトリレンジンデックス、及び45パーセントを超える組成物分布幅インデックスを有し、前記メタロセン触媒を用

いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂へグラフト化されたシランは、少なくとも1つの加水分解基を有するビニルシランを含む請求項22に記載の方法。

【請求項24】前記メタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂と、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー-ポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、エチレン-マレイン酸無水物コポリマー、又はエチレン-エチルアセテートコポリマーとを混合して、ポリマーブレンドを形成する工程を更に具備する請求項22に記載の方法。

【請求項25】前記混合物はシラン架橋性ポリマーブレンドであり、 $5\sim 100$ 重量%のメタロセン触媒を用いてシランをグラフト化されたポリオレフィン樹脂を含む請求項22に記載の方法。

【請求項26】前記ポリマーブレンドは、 $5\sim 95$ 重量%のゲル含量を有する請求項24又は25に記載の方法。

【請求項27】前記ビニルシランは、2又は3個の加水分解基を有する請求項22に記載の方法。

【請求項28】前記ビニルシランは、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなる群から選ばれる請求項22に記載の方法。

【請求項29】前記混合物の架橋は、前記混合物を湿分にさらすことを含む請求項22に記載の方法。

【請求項30】前記混合物の架橋は、前記混合物を過酸化剤と反応させることを含む請求項22又は29に記載の方法。

【請求項31】前記発泡工程は、昇温及び昇圧下において前記混合物を圧縮成形することを含む請求項22に記載の方法。

【請求項32】前記発泡体は、 353 kg/m^3 未満、 11.2 kg/m^3 を超える密度を有する請求項22に記載の方法。

【請求項33】請求項22の方法から製造された製品。